ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND II.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT UND ACHTUNDDREISSIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

NEBST SECHS FIGURENTAFELN.

EX UMBRA IN SOLEM

LEIPZIG, 1877.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

1877. ANNALEN № 12.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND II.

I. *Ueber die Gesetze, nach welchen die Gase sich in flüssigen, festflüssigen und festen Körpern verbreiten;*

von Sigmund v. Wroblewski.

§. 1.

Denken wir uns, dass in einem cylindrischen oder prismatischen, vertical stehenden, offenen Gefässe eine Flüssigkeit sich befindet, und dass in ihr keine Strömungen, welche durch Temperaturschwankungen entstehen, vorhanden sind. Wird nun ein Gas, welches von dieser Flüssigkeit absorbirbar und in ihr noch nicht enthalten ist, plötzlich in Berührung mit der Oberfläche der Flüssigkeit gebracht, so wird sich offenbar zuerst die oberste Schicht derselben mit dem Gase sättigen. Ohne auf das Wesen der Absorption eingehen zu wollen, stellen wir uns einfach die Frage: wie verbreitet sich von jetzt ab das Gas in der Flüssigkeit?

Die einfachste Annahme, die man hier machen kann, ist, dass dieser Vorgang der Verbreitung sich durch das Biot-Fourier'sche Differenzgesetz darstellen lässt; dass das Gas sich nur successiv von einer Schicht der Flüssigkeit zur anderen in unmittelbarer Nähe befindlichen verbreitet; dass diese Verbreitung des Gases dem Unterschiede der Sättigung proportional ist, und dass demzufolge unsere Frage analytisch wie ein Problem der Fourier'schen Theorie der Wärmeleitung behandelt werden kann.

Dieses Problem ist von Fourier bereits gelöst worden. Im IX. Capitel seiner „Théorie analytique de la

chaleur“ p. 459—461 betrachtet er als einen speciellen Fall die Fortpflanzung der Wärme in einem nach der einen Seite des Raumes ins Unendliche verlängerten Stabe, dessen Temperatur zu einer anfänglichen Zeit überall gleich Null war und dessen Ende auf die constante Temperatur gleich Eins gebracht und dann beständig auf dieser Temperatur erhalten wird. Man setzt voraus, dass die Wärme durch die Oberfläche des Stabes sich nicht zerstreuen kann oder, was dasselbe ist, dass der Stab unendlich dick ist.

Dem mit einer für Wärme undurchdringlichen Hülle versehenen Stabe entspricht unser mit einer Flüssigkeit gefülltes Gefäss. Macht man dessen Tiefe hinreichend gross und beschränkt man die Dauer des Versuches, so ist auch die Bedingung, dass der Stab nach einer Seite hin (in unserem Versuche nach unten) unendlich lang ist, vollständig erfüllt. Der Temperatur $= 0$ entspricht die die Sättigung $= 0$, d. h. die Flüssigkeit darf bei dem Anfang des Versuches noch nichts von dem zu absorbirenden Gase enthalten. Das letztere muss daher bis zu dem Augenblicke, in welchem der Versuch beginnt und von dem an man die Zeit zu zählen hat, von der Flüssigkeit durch eine undurchdringliche Fläche getrennt sein. Tritt das Gas in Berührung mit der Flüssigkeit, so sättigt sich deren Oberfläche sofort vollständig und bleibt während des ganzen Versuches gesättigt. Wir haben hier also dasselbe Verhältniss, wie an dem constant auf die Temperatur $= 1$ erwärmten Ende des Stabes. Das Gasvolumen Q, welches durch die Oberfläche der Flüssigkeit in der Zeit t in diesem Falle hindurchgeht (d. h. welches von der Flüssigkeit während der Zeit t aufgenommen wird) ist durch die Gleichung:

$$(1) \qquad Q = \frac{2\,\Omega\, S}{\sqrt{\pi}} . \sqrt{D . t}$$

gegeben, in welcher Ω den Querschnitt des Gefässes bedeutet und S und D noch zu definirende Grössen sind.

S wollen wir den Sättigungscoefficienten nennen und ihn durch die Gleichung

$$S = A_\theta \cdot \frac{p}{76} \tag{2}$$

definiren, wo A_θ den Absorptionscoefficienten der betreffenden Flüssigkeit für die Temperatur θ und $\frac{p}{76}$ den Druck, unter welchem die Sättigung stattfindet, bedeuten. Dieser Coefficient S ist also dasjenige auf 0^0 C. und 76 Ctm. Quecksilberdruck reducirte Gasvolumen, welches in der Volumeneinheit einer Flüssigkeit bei der Temperatur θ und bei dem Drucke $\frac{p}{76}$ enthalten sein kann.[1]) Er entspricht der specifischen Wärme der Volumeneinheit einer Substanz. D ist eine Constante, welche von der Natur des Gases und der Flüssigkeit abhängt, der thermometrischen Leitungsfähigkeit eines Körpers entspricht und der Constante der freien Diffusion der Gase und der Constante der Diffusion einer Salzlösung im reinen Lösungsmittel analog ist. Wir wollen sie die Constante der Verbreitung des Gases in einer Flüssigkeit nennen.

Die durch die Gleichung (1) gegebene Relation zwischen Q und t gestattet uns sofort die Hypothese, von welcher wir ausgegangen sind, zu prüfen.

§. 2.

In Taf. VI Fig. 1a sind die wesentlichsten Theile des Apparates, den ich den obenerörterten Bedingungen gemäss construirt habe, schematisch dargestellt. In zwei gleich grossen, 24 Ctm. langen, 14.5 Ctm. breiten und 0.55

1) Das Gasvolumen Q, welches ein Flüssigkeitsvolumen V in gegebenem Augenblicke enthält, ist durch die Gleichung

$$Q = S \, . \, V \, . \, u$$

gegeben, wo u die bereits eingetretene mittlere Sättigung bedeutet und irgend einen Werth zwischen 0 und + 1 hat. Die Verbreitung des Gases ist $-\frac{du}{dx}$ proportional.

Ctm. dicken an einander angeschliffenen Spiegelglasplatten *a* und *b* ist je eine kreisförmige Oeffnung von 6 Ctm. Durchmesser ausgebohrt. Die Platten werden so aufeinandergelegt, dass ihre Oeffnungen nicht über einander stehen und demzufolge geschlossen sind.

Die untere Platte *a* ist in einen Blechrahmen (in der Figur nicht angegeben) eingesetzt, der auf einem grossen würfelförmigen Gefässe *c*, welches 0.017 Cubm. Wasser fasst, befestigt ist und ihr keine Verschiebung in der Richtung ihrer Länge gestattet. An *a* ist ein unten geschlossener Glas- oder Messingcylinder *d* von dem Durchmesser der Oeffnung so angekittet, dass der ausgebohrte Rand der Oeffnung und die Wand des Cylinders eine ununterbrochene Fläche bilden.

Auf die obere Glasplatte *b* ist über der Oeffnung ein Glastrichter *e* mit einem seitlich angebrachten Hahne *f* angekittet; desgleichen an den Hals des Trichters (etwa bei *g*) eine kleine Ansatzröhre von Messing (in der Figur nicht angegeben), über welche eine zweite, etwas breitere, an die starke Glasröhre *h* angekittete Messingröhre geschoben werden kann.[1]) An dem oberen Ende der Röhre *h* ist ein starkes T-förmiges Messingrohr *i* angekittet, ebenso in dem Kniestück *k* eine in Mm. getheilte und calibrirte Glasröhre *l* mit dem Dreiweghahn *m*. Diesen verbindet ein langer dünner Kautschukschlauch *n* mit dem breiten Glasgefässe *o*, welches mit Hülfe des Schraubenarmes *p* an der gezahnten Stange *q* mit Leichtigkeit auf und nieder bewegt werden kann. In das Gefäss *o* wird eine gewisse Menge Quecksilber eingegossen. Steht dieses Gefäss in entsprechender Höhe, so befindet sich das Quecksilber

---

1) Der luftdichte Verschluss zwischen diesen beiden Ansatzröhren wurde durch einen aus Wachs und venetianischem Terpentin bereiteten Kitt hergestellt, um die Röhre *h* von dem Trichter *e* jederzeit mit Leichtigkeit abnehmen zu können. Dies war erforderlich, um die obere Platte mit Bequemlichkeit reinigen und auf eine und dieselbe Platte Röhrensysteme von verschiedenen Dimensionen aufsetzen zu können.

auch in der Röhre *l*, die wir kurzweg Maassröhre nennen werden, auf demselben Niveau wie im Gefäss, vorausgesetzt, dass der Hahn *m* die beiderseitige Communication gestattet. Ein passend gewähltes Gewicht *r* auf der verschiebbaren Stange *s* dient als Gegengewicht. In der Röhre *h* befindet sich ein kleines, sehr empfindliches Thermometer *t*. Ein Thermometer *u* taucht in das bis zum Rande mit Wasser gefüllte Gefäss *c*.

Der Cylinder *d* wird bis zum oberen Rande der Oeffnung in der Glasplatte *a* mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und etwas von der letzteren auch auf die Platte selbst gegossen. Hierauf schiebt man die obere Platte, welche man hierbei etwas fest andrückt, in der Richtung des Pfeiles (siehe Taf. VI Fig. 1a) so weit über die untere, bis die beiden Platten genau übereinanderstehen, d. h. sich decken und die beiden ausgebohrten Oeffnungen durch die abgeschliffenen Flächen der Glasplatten geschlossen sind. Durch die zwischen den Platten zurückbleibende sehr dünne Flüssigkeitsschicht ist die Flüssigkeit im Cylinder von der äusseren Luft vollkommen abgesperrt.

Man lässt den Apparat einige Stunden stehen, bis die Flüssigkeit im Cylinder die Temperatur des Wassers im Gefässe *c* angenommen hat. Durch entsprechende Senkung des Gefässes *o* entfernt man das Quecksilber aus der Maassröhre *l*, welche nun, nach gehöriger Drehung des Hahnes *m* mit der Atmosphäre in Verbindung steht. Hierauf befestigt man an den Hahn *f* den Leitungsschlauch eines Kohlensäureentwickelungsapparates und lässt die in Wasser gewaschene und also mit Wasserdampf gesättigte Kohlensäure durch den Trichter *e*, durch das Röhrensystem *h i l* und durch das sofort zu beschreibende Olivenölmanometer *v* strömen. Ist alle Luft entfernt, so unterbricht man die Verbindung der Maassröhre *l* mit der äusseren Atmosphäre durch die entsprechende Stellung des Hahnes *m* und dreht den Hahn *f* zu.

Zur Erhaltung der Kohlensäure während des Ver-

suches unter einem constanten Drucke und zur Prüfung der Absperrung dieses Gases von der äusseren Atmosphäre dient das Olivenölmanometer *v*. Es besteht aus einem dünnen Glasröhrchen, dessen oberes Ende in das Messingrohr *i* eingekittet ist, während das untere Ende in ein angehängtes, etwas breiteres, mit Olivenöl gefülltes Röhrchen taucht. Bei *x* ist eine Marke (ein Ring aus dünner schwarzer Seide) angebracht.

Schraubt man das Gefäss *o* etwas in die Höhe, so entweicht die Kohlensäure blasenweise durch das Manometerrohr. Dann bringt man durch die Senkung des Gefässes *o* das Olivenöl im Manometer auf die Marke *x*, so dass es hier um etwa 2 Ctm. höher steht als im äusseren Röhrchen *w*. Da sich das Olivenöl schon beim Durchstreichen der Kohlensäure vollständig mit diesem Gase gesättigt hat und da der Querschnitt der Olivenölsäule im inneren Röhrchen nur 0.03 Quadratcentimeter beträgt, während ihre Länge 2 Ctm. misst, so diffundirt die Kohlensäure durch das Manometer so gut wie gar nicht und das Gas ist für die Dauer des Versuches von der atmosphärischen Luft vollständig abgesperrt.

Der Stand des Olivenöls im Manometer und der des Quecksilbers in der Maassröhre *l* wird mit Fernröhren abgelesen. Das Gefäss *o* steht etwa 1—1.5 Meter von dem ganzen Apparate ab. Der Trichter und das Röhrensystem sind mit Ausnahme eines Stückes des Manometers und des unteren Theiles der Maassröhre mit Pappdeckel umhüllt.

Hat die Kohlensäure eine constante Temperatur angenommen, so wird das Olivenöl im Manometer definitiv eingestellt (also 2 Ctm. höher als in dem äusseren Röhrchen) und der Quecksilberstand in der Maassröhre abgelesen. Dann verschiebt man die obere Platte so weit, dass die Oeffnung mit dem Trichter genau über die Oeffnung in der unteren Platte mit dem Cylinder zu stehen kommt. Die Flüssigkeit im Cylinder kommt in Berührung mit der Kohlensäure und beginnt diese zu absorbiren, was

am Manometer sofort zu erkennen ist. Durch das Emporschrauben des Gefässes *o* hält man die Kohlensäure unter constantem Drucke und das aufsteigende Quecksilber in der Maassröhre gibt in jedem Augenblicke die Gasmenge an, welche seit Beginn des Versuches oder während eines gegebenen Zeitintervalles durch die Flüssigkeit absorbirt wurde. Gleichzeitig mit dem Anfange des Versuches beginnt man die Zeit mit Hülfe einer Secundenuhr zu notiren. Da das Gas im Apparate immer unter einem geringeren Drucke steht als die äussere Atmosphäre, so kann von einem mechanischen Herauspressen der Kohlensäure aus dem Apparate keine Rede sein.

§. 3.

Als Flüssigkeit benutzte ich zuerst reines destillirtes Wasser. Hierbei ergab sich sofort, dass die Kohlensäure sich in reinem Wasser nicht nach dem Biot-Fourier'schen Gesetze, sondern bei weitem schneller verbreitet, d. h. dass die absorbirten Gasmengen nicht den Quadratwurzeln aus der Zeit proportional sind — wie dies das Biot-Fourier'sche Differenzgesetz fordert — sondern der Zeit fast direct proportional. Zum Beweise führe ich hier drei nachstehende Tabellen an (p. 488—491).

Die ungleiche Tiefe der benutzten Cylinder (12.69 und 28.5 Ctm.) war nach Tab. 1 u. 2 ohne Einfluss auf den Verlauf der Erscheinung. Folglich konnte im vorliegenden Falle bereits ein 12 Ctm. tiefer Cylinder als unendlich tief gelten und es war somit der Forderung der Aufgabe (§. 1) vollkommen entsprochen.

Bei den Versuchen 6 und 7 der Tab. 3 war das Gefäss *c* (Taf. VI Fig. 1a) mit Schnee gefüllt.

Die Zahlen beweisen zur Genüge, dass die Verbreitung der Kohlensäure in reinem Wasser sich nicht durch das Biot-Fourier'sche Gesetz darstellen lässt.

Ich entdeckte aber bald, dass das Wasser seine Eigenschaften in Bezug auf die Verbreitung dieses Gases total

Tabelle 1.

Der angekittete Glascylinder ist 12.69 Ctm. tief. Die Olivenölsäule im Manometer misst 2.1 Ctm. Als Volumeneinheit ist ein 10 Ctm. langes Stück der Maassröhre angenommen, dessen Inhalt 5.3892 Cc. beträgt.

Nr. des Versuches	Es waren erforderlich zur Absorption	Min. u. Sec.		Temperatur des Wassers	Temperatur der Kohlensäure	Nicht reducirter Barometerstand
1	der 1. Volumeneinheit	9	10	21.4	23	759
	„ 2. „	10	14			
	„ 3. „	10	19			
	„ 4. „	10	38	21.5	23.6	758.5
2	„ 1. „	9	22	22.35	23	757
	„ 2. „	10	4			
	„ 3. „	10	3			
	„ 4. „	10	28	22.32	23	757.1
3	„ 1. „	9	27	22.2	22.8	757.5
	„ 2. „	10	11			
	„ 3. „	10	14			
	„ 4. „	10	29	22.2	22.8	757.5
4	„ 1. „	9	10	19.6	19.4	757.5
	„ 2. „	10	17			
	„ 3. „	9	51			
	„ 4. „	10	14	19.55	20.3	757
5	„ 1. „	9	18	19.45	20.8	757
	„ 2. „	9	53			
	„ 3. „	10	3			
	„ 4. „	10	15	19.6	21.3	757
6	„ 1. „	9	8	20.6	22.1	754
	„ 2. „	10	11			
	„ 3. „	10	1			
	„ 4. „	10	16	20.75	22.1	754

Tabelle 2.

Der angekittete Cylinder ist 28.5 Ctm. tief. Sonst alles wie in der Tabelle 1.

Nr. des Versuches	Es waren erforderlich zur Absorption	Min. u. Sec.		Temperatur des Wassers	Temperatur der Kohlensäure	Nicht reducirter Barometerstand
1	der 1. Volumeneinheit	9	9	21.8	22	758.5
	„ 2. „	10	15			
	„ 3. „	9	53			
	„ 4. „	9	48	21.8	22.6	758.5
2	„ 1. „	8	58	21.8	23.5	758
	„ 2. „	10	9			
	„ 3. „	10	4			
	„ 4. „	9	48	22	23.8	758.1
3	„ 1. „	9	10	22.5	25.1	758
	„ 2. „	10	8			
	„ 3. „	10	3			
	„ 4. „	9	55	22.6	24.8	758
4	„ 1. „	9	16	22.7	24.4	758
	„ 2. „	10	16			
	„ 3. „	9	57			
	„ 4. „	9	58	22.65	24.4	758
5	„ 1. „	9	25	21.8	25.5	758.5
	„ 2. „	10	30			
	„ 3. „	10	14			
	„ 4. „	10	31	22	25	758.5
6	„ 1. „	9	27	21.3	21.2	761.5
	„ 2. „	10	20			
	„ 3. „	9	47			
	„ 4. „	10	1	21.3	22.1	761.5

Tabelle 3.

Cylinder wie bei den Versuchen in der Tabelle 2. Maassröhre breiter. Volumeneinheit: ein Röhrenstück von 2.5 Ctm. Länge und 6.3688 Cc. Inhalt.

Temp. des Wassers 22.4—22.1. Temp. der Kohlensäure 21.6. Nicht red. Bar.-Stand 761—761.				Temp. des Wassers 19.2—19.4. Temp. der Kohlensäure 19.5—21.5. Nicht red. Bar.-Stand 761—761.			

Es waren erforderlich zur Absorption:

		Min.	u. Sec.			Min.	u. Sec.
1	der 1. Vol.-Einh.	11	20	2	der 1. Vol.-Einh.	11	27
	„ 2. „	12	23		„ 2. „	11	56
	„ 3. „	12	35		„ 3. „	11	48
	„ 4. „	12	12		„ 4. „	11	44
	„ 5. „	12	45		„ 5. „	11	45
	„ 6. „	13	1		„ 6. „	11	52
	„ 7. „	12	49		„ 7. „	11	40
	„ 8. „	13	13		„ 8. „	12	4
	„ 9. „	13	24		„ 9. „	12	13
	„ 10. „	13	59		„ 10. „	12	22
	„ 11. „	14	14		„ 11. „	12	38
	„ 12. „	14	29		„ 12. „	12	37

Temp. des Wassers 20.4—20.8. Temp. der Kohlensäure 23.4—23. Nicht red. Bar.-Stand 759—760.5.				Temp. des Wassers 24.3—24.2. Temp. der Kohlensäure 25.5—24.7. Nicht red. Bar.-Stand 757—756.			

Es waren erforderlich zur Absorption:

		Min.	u. Sec.			Min.	u. Sec.
3	der 1. Vol.-Einh.	11	36	4	der 1. Vol.-Einh.	11	54
	„ 2. „	11	34		„ 2. „	12	21
	„ 3. „	11	55		„ 3. „	12	17
	„ 4. „	11	39		„ 4. „	12	26
	„ 5. „	12	7		„ 5. „	13	37
	„ 6. „	12	3		„ 6. „	13	12
	„ 7. „	12	14		„ 7. „	13	49
	„ 8. „	12	40		„ 8. „	13	24
	„ 9. „	12	33		„ 9. „	14	5
	„ 10. „	12	38		„ 10. „	13	49
	„ 11. „	12	55		„ 11. „	14	18
	„ 12. „	13	22		„ 12. „	14	9

Temp. des Wassers 24.8—24.5.	Temp. des Wassers 0—0.
Temp. der Kohlensäure 23.5—24.3.	Temp. der Kohlensäure 14.1—14.4.
Nicht red. Bar.-Stand 758—758.	Nicht red. Bar.-Stand 745—745.

Es waren erforderlich zur Absorption:

		Min. u. Sec.				Min. u. Sec.	
5	der 1. Vol.-Einh.	12	55	6	der 1. Vol.-Einh.	8	59
	„ 2. „	14	9		„ 2. „	10	7
	„ 3. „	13	42		„ 3. „	10	19
	„ 4. „	13	58		„ 4. „	10	45
	„ 5. „	13	52		„ 5. „	10	23
	„ 6. „	14	26		„ 6. „	10	39
	„ 7. „	14	12		„ 7. „	10	37
					„ 8. „	11	10

Temperatur des Wassers 0—0. — Temperatur der Kohlensäure 15.6. — Nicht reducirter Barometerstand 749.

Es waren erforderlich zur Absorption:

		Min. u. Sec.			Min. u. Sec.	
7	der 1. Vol.-Einh.	9	41	der 3. Vol.-Einh.	10	31
	„ 2. „	10	44	„ 4. „	10	44

ändert, sobald es durch Auflösung eines indifferenten Körpers, z. B. eines Krystalloids hinreichend dicht gemacht worden ist.

Löst man z. B. Chlornatrium in destillirtem Wasser und macht die Lösung immer concentrirter, so ändert sich die Beziehung zwischen der absorbirten Gasmenge und der Zeit, bis schliesslich, wenn die Flüssigkeit aus 60 Volumen reinen Wassers und 40 Volumen concentrirter Chlornatriumlösung besteht (d. h. wenn die Flüssigkeit mehr als 10 Gewichtstheile wasserfreien Kochsalzes enthält), die Kohlensäure sich streng nach dem Biot-Fourier'schen Gesetze zu verbreiten beginnt. Die absorbirten Gasmengen werden den Quadratwurzeln aus den Zeiten proportional und die Flüssigkeit verhält sich in Bezug auf die Verbreitung der Kohlensäure genau so wie ein fester Körper in Bezug auf die Fortpflanzung der Wärme.

Dasselbe findet man, wenn man anstatt des Chlornatriums ein anderes Krystalloid, z. B. Rohrzucker nimmt.

In einer Lösung, welche in 100 Cc. 26.98 Grm. Zucker enthält, verbreitet sich die Kohlensäure ebenfalls nach dem Biot-Fourier'schen Gesetze.[1]

Zum Beweise führe ich hier die Versuche mit Chlornatriumlösungen an. Der zu denselben benutzte Cylinder war 28.5 Ctm. tief. Zur Volumeneinheit wählte ich ein 2 Ctm. langes Stück derselben Maassröhre wie bei den Versuchen auf den Tabellen 1 und 2. Sein Inhalt betrug 1.0778 Cc. Die specifischen Gewichte der Lösungen wurden mit einem Geissler'schen Aräometer ermittelt.

Reines Wasser.

Versuch I. Temperatur der Flüssigkeit 10. Temperatur der Kohlensäure 10. Nicht reduc. Barometerstand 758.			Versuch II. Temperatur der Flüssigkeit 10.2. Temperatur der Kohlensäure 10.9. Nicht reduc. Barometerstand 760.		
Es waren erforderlich zur Absorption	Min.u.Sec.		Es waren erforderlich zur Absorption	Min.u.Sec.	
der 1. Volumeneinheit	1	19	der 1. Volumeneinheit	1	35
„ 2. „	1	40	„ 2. „	1	44
„ 3. „	1	49	„ 3. „	1	49
„ 4. „	1	46	„ 4. „	1	50
„ 5. „	1	51	„ 5. „	1	46
„ 6. „	1	53	„ 6. „	1	54
„ 7. „	1	50	„ 7. „	1	47
„ 8. „	1	50			
„ 9. „	1	54			
„ 10. „	1	48			

1) Bei welchem Concentrationsgrade der Zuckerlösung dieses Verhalten beginnt, habe ich nicht näher untersucht.

Chlornatriumlösung

95 Vol. Wasser, 5 Vol. conc. Lösung.
Spec. Gewicht 1.015.

Temperatur der Flüssigkeit 10.5.
Temperatur der Kohlensäure 11.4.
Nicht reduc. Barometerstand 760.

90 Vol. Wasser, 10 Vol. conc. Lös.
Spec. Gewicht 1.0225.

Temp. der Flüssigkeit 10.65—10.8.
Temp. der Kohlensäure 11.5—11.9.
Nicht reduc. Barometerstand 761.5.

Es waren erforderlich zur Absorption:

	Min.	Sec.		Min.	Sec.
der 1. Vol.-Einh.	2	2	der 1. Vol.-Einh.	2	12
„ 2. „	2	34	„ 2. „	3	40
„ 3. „	2	34	„ 3. „	3	48
„ 4. „	2	27	„ 4. „	3	32
„ 5. „	2	23	„ 5. „	3	32
„ 6. „	2	22	„ 6. „	3	29
„ 7. „	2	22	„ 7. „	3	27
„ 8. „	2	17	„ 8. „	3	27
„ 9. „	2	19	„ 9. „	3	23

85 Vol. Wasser, 15 Vol. conc. Lös.
Spec. Gewicht 1.033.

Temp. der Flüssigkeit 9.6—9.7.
Temp. der Kohlensäure 11.4—12.2.
Nicht reduc. Barometerstand 760.5.

80 Vol. Wasser, 20 Vol. conc. Lös.
Spec. Gewicht 1.046.

Temp. der Flüssigkeit 9.9—9.8.
Temp. der Kohlensäure 10.4—12.
Nicht reduc. Barometerstand 759.

Es waren erforderlich zur Absorption:

	Min.	Sec.		Min.	Sec.
der 1. Vol.-Einh.	2	40	der 1. Vol.-Einh.	2	14
„ 2. „	3	22	„ 2. „	4	5
„ 3. „	3	59	„ 3. „	4	32
„ 4. „	4	25	„ 4. „	4	53
„ 5. „	4	43	„ 5. „	5	25
„ 6. „	4	54	„ 6. „	5	58
„ 7. „	5	4	„ 7. „	5	42
„ 8. „	4	55	„ 8. „	5	5
			„ 9. „	5	6
			„ 10. „	4	51

75 Vol. Wasser, 25 Vol. conc. Lös.	70 Vol. Wasser, 30 Vol. conc. Lös.
Spec. Gewicht 1.0575.	Spec. Gewicht 1.0652.
Temp. der Flüssigkeit 10.3 – 10.6.	Temperatur der Flüssigkeit 11.2.
Temp. der Kohlensäure 13.2—13.7.	Temperatur der Kohlensäure 12.8.
Nicht reduc. Barometerstand 759.5.	Nicht reduc. Barometerstand 759.

Es waren erforderlich zur Absorption:

	Min.	Sec.		Min.	Sec.
der 1. Vol.-Einh.	2	44	der 1. Vol.-Einh.	2	48
„ 2. „	5	30	„ 2. „	3	44
„ 3. „	6	17	„ 3. „	3	53
„ 4. „	5	52	„ 4. „	3	39
„ 5. „	5	46	„ 5. „	3	40
„ 6. „	5	16			
„ 7. „	4	46			
„ 8. „	4	35			

65 Vol. Wasser und 35 Vol. concentrirte Lösung.
Spec. Gewicht 1.0775.
Temperatur der Flüssigkeit 11.6 – 11.8. — Temperatur der Kohlensäure 14—14. — Nicht reducirter Barometerstand 755.
Es waren erforderlich zur Absorption:

	Min.	Sec.		Min.	Sec.
der 1. Vol.-Einh.	3	32	der 5. Vol.-Einh.	5	7
„ 2. „	5	3	„ 6. „	4	57
„ 3. „	5	26	„ 7. „	4	37
„ 4. „	5	28			

Also verbreitet sich bei dieser letzten Concentration die Kohlensäure noch nicht nach dem Biot-Fourier'schen Gesetze.

Chlornatriumlösung
60 Vol. Wasser und 40 Vol. concentrirte Lösung.
Spec. Gewicht 1.0875.

Versuch I.	Versuch II.
Temp. der Flüssigkeit 10.42 – 11.02.	Temp. der Flüssigkeit 9.82—9.82.
Temp. der Kohlensäure 12.9—13.	Temp. der Kohlensäure 10.2—10.2.
Nicht reduc. Barometerstand 754.5.	Nicht red. Bar.-Stand 754.5 – 754.75.

Es waren erforderlich zur Absorption:

	Min.	Sec.		Min.	Sec.
der 1. Vol.-Einh.	4	28	der 1. Vol.-Einh.	3	31
„ 2. „	12	32	„ 2. „	9	15
„ 3. „	25	23	„ 3. „	14	29
„ 4. „	32	19	„ 4. „	20	14
			„ 5. „	27	2

Das Verhältniss dieser Zahlen entspricht vollständig demjenigen, welches durch das Biot-Fourier'sche Gesetz gefordert wird, denn, wenn die ganze absorbirte Gasmenge der Quadratwurzel aus der Zeit proportional ist, so müssen die Zeiten für die Absorption einer jeden folgenden Volumeneinheit sich verhalten wie 1 zu 3 zu 5 u. s. w. Setzen wir 32 Min. 19 Sec. gleich 7, so erhalten wir für den ersten Versuch folgende Zahlenreihe:

4′ 37″, 13′ 51″, 23′ 5″ und 32′ 19″

und setzen wir 27 Min. 2 Sec. gleich 9, so erhalten wir für den zweiten Versuch:

3′ 0″, 9′ 1″, 15′ 1″, 21′ 1″ und 27′ 2″.

Eine bessere Uebereinstimmung ist bei Versuchen dieser Art nicht zu erwarten. Auf die Beobachtungsfehler wird unten in §. 5 näher hingewiesen werden.

Chlornatriumlösung

55 Vol. Wasser und 45 Vol. concentrirte Lösung.
Spec. Gewicht 1.0955.

Es waren erforderlich zur Absorption	Min. u. Sec.		Temperatur		Nicht reducirter Barometerstand
			der Flüssigkeit	der Kohlensäure	
der 1. Volumeneinheit	6	51	15.3	16.7	747.5
„ 2. „	16	46			
„ 3. „	29	54	15.4	16.8	

Setzt man 29 Min. 54 Sec. gleich 5, so bekommt man:

5′ 59″, 17′ 16″ und 29′ 54″.

Bei einem anderen Versuche mit einer Flüssigkeit von derselben Concentration wurde die Zeit nur in dem Augenblicke notirt, in welchem die Absorption der ersten, zweiten und vierten Volumeneinheit zu Ende war. Diese Zeiten betrugen, gerechnet vom Anfang des Versuches:

5′ 18″, 23′ 38″ und 1^{h} 22′ 53″.

Sie müssen sich zu einander verhalten wie $\sqrt{1}$ zu $\sqrt{4}$ zu $\sqrt{16}$. Setzt man 5 Min. 18 Sec. gleich 1, so hat man folgende Zahlenreihe:

5′ 18″, 21′ 12″ und 1^h 21′ 30″.

Die Temperatur des Wassers war 15.55°, die der Kohlensäure 16.7°, der Barometerstand 747.

Andere Versuche mit Chlornatriumlösungen, welche die Ermittelung des Sättigungscoefficienten und der Constanten der Verbreitung der Kohlensäure zum Zwecke hatten, werde ich in §. 5 beschreiben.

§. 4.

Um den Grund für dieses auffällige ganz verschiedene Verhalten des Wassers, je nachdem es rein ist oder einen indifferenten Körper in genügender Menge aufgelöst enthält, aufzufinden, entschloss ich mich, die Dichtigkeit des reinen Wassers und der verwendeten Chlornatriumlösungen vor und nach der Sättigung mit Kohlensäure zu bestimmen. Der Apparat, den ich dazu benutzte, war nichts anderes als eine den Versuchszwecken angepasste Jolly'sche Federwage.[1]) Er bestand aus einem spiralförmig gewundenen, sehr feinen Messingdrahte *a* (Taf. VI Fig. 1b), dessen oberes Ende an einem Schraubenarme *b* befestigt war. Dieser Schraubenarm liess sich mit Hülfe eines Triebrades *c*, welches in eine an dem Stative *d* angebrachte Zahnstange eingriff, mit Leichtigkeit und Sicherheit auf und nieder bewegen. Der Stand des Schraubenarmes wurde dadurch bestimmt, dass man die Entfernung seines unteren Randes *e* von einem am Stative bei *f* angebrachten horizontalen Striche maass.

Am unteren Ende des Spiraldrahtes *g* hing in der Flüssigkeit an einem kurzen, sehr feinen Haare ein etwas Quecksilber enthaltendes zugeschmolzenes sehr dünnwandiges

1) Münchn. Ber. 1864. I. p. 162.

Glaskölbchen *h*, dessen Volumen bei 0° C. 90.157 Cc. betrug.[1])

Das immer gleiche Niveau, auf welchem ich die Oberfläche der Flüssigkeit im hohen nur zur Hälfte mit ihr gefüllten Becherglase *i* stets zu halten suchte, wurde durch eine mit Blei beschwerte an einem Haare hängende Nähnadel *k* markirt. Ihre Spitze durfte die Oberfläche der Flüssigkeit nur eben berührend nicht von unten gesehen werden. Das Kölbchen immer in gleicher Tiefe zu halten diente ein einfacher Knoten, den ich in die Mitte des Haares, an welchem das Kölbchen hing, machte und den ich in die äusserste Schicht der an dem Haare ein wenig emporgezogenen Flüssigkeit so stellte, dass er weder von oben noch von unten gesehen werden konnte.

Die Dehnungen der Spirale waren der angewandten Belastung vollständig proportional.[2])

---

1) Das Volumen des Kölbchens wurde durch Wägung in der Luft und im Wasser gefunden. Es wog in der Luft (bei 16° und 761.5 Mm.) 90.4673 Grm. Dagegen wog es im Wasser:

bei	4°	0.4065 Grm.
„	15.9°	0.4713 „
„	26°	0.643 „

Da der Ausdehnungscoefficient des Glases im Vergleich mit dem des Wassers und besonders mit dem von Chlornatriumlösungen klein ist, so genügte es für meine Zwecke, den mittleren Werth, d. h. die Zahl 0.0000255, als den wahren Ausdehnungscoefficienten des Glases zu nehmen. Mit Hülfe dieser Zahl ergab sich das Volumen aus der Wägung in der Luft und

aus der 1. Wägung im Wasser mit	90.160 Cc.
„ „ 2. „ „ „ „	90.158 „
„ „ 3. „ „ „ „	90.153 „
also im Mittel mit	90.157 Cc.

2) Inwieweit es der Fall war, kann man aus Folgendem ersehen. Der Schraubenarm wurde zuerst so gestellt, dass der Knoten des Haares in der oben beschriebenen Lage sich befand. Dann wurden auf das untere Ende des Spiraldrahtes mit Hülfe eines langen und dünnen, am Ende etwas gekrümmten Drahtes 0.2 Grm. gehängt und der Schraubenarm in die Höhe gedreht, bis der Knoten wieder in die ursprüngliche Lage gekommen war. Die Dehnung betrug 40.5 Mm.

Die kleinen elastischen Nachwirkungen, welche jede solche Spirale im Anfang zeigt, werden — wie es von Jolly nachgewiesen hat — von Tag zu Tag geringer und sind für die Dauer einer Messung geradezu gleich Null. Aus diesem Grunde und vermöge ihrer grossen Empfindlichkeit bietet eine gute Spirale — wenn sie mit Umsicht benutzt wird — ein vortreffliches Untersuchungsmittel. Es muss aber während der Dauer des Versuches die Temperatur der Luft, in welcher sich die Spirale befindet (und folglich auch die der Spirale) unverändert bleiben.

Im Becherglase in der Flüssigkeit befanden sich noch ein feines, durch das Fernrohr ablesbares Thermometer und ausserdem zwei, an die innere Wand des Becherglases angekittete Glasröhren. Die eine derselben l endigte 2 Ctm. hoch über dem Niveau der Flüssigkeit. Die andere m verlief innerhalb der letzteren der Gefässwand entlang bis zu dem Boden des Becherglases und von hier horizontal bis zur Mitte, wo sie mit einer nach oben gekehrten offenen Spitze n endigte. Beide Röhren standen durch Kautschukschläuche o mit 2 Waschflaschen in Verbindung, durch welche die in zwei grossen Apparaten entwickelte Kohlensäure streichen musste.

Das Princip der Versuche, welche ich zuerst mit destillirtem Wasser angestellt habe, ist folgendes.

Man versenkt das Kölbchen so tief, dass der Knoten die oben beschriebene Lage in der äussersten Schicht des Wassers einnimmt. Auf das Kölbchen wirken jetzt zwei Kräfte: die Schwere und die Elasticität des Spiraldrahtes. Da dasselbe in Ruhe bleibt, so hat man die Gleichung:

$$F' = P - V'D', \tag{3}$$

wo F' die Elasticität des Drahtes, P das absolute Gewicht das Kölbchens, V' dessen Volumen und D' die

---

Um dem oben angeführten Elasticitätsgesetze zu entsprechen, musste die Dehnung des Drahtes bei einer Belastung von 0.5 Grm. 101.25 Mm. betragen. Ich beobachtete 101.4 Mm.

Dichtigkeit des Wassers bei der Beobachtungstemperatur θ' bedeuten. Man bestimmt die Stellung des Schraubenarmes und die Temperatur des Wassers θ'. V' kennt man aus der Gleichung:

$$V' = V_o (1 + \beta \theta') = 90.157\ (1 + 0.0000255 \,.\, \theta').$$

D' ist aus der Dichtigkeitstabelle des Wassers[1]) zu entnehmen.

Jetzt beschwert man das untere Ende des Spiraldrahtes auf die oben angegebene Weise mit 0.2 Grm. und beobachtet neuerdings den Stand des Schraubenarmes, wodurch die Empfindlichkeit des Drahtes (d. h. die Dehnung der Spirale bei einer Belastung von 0.2 Grm.) für die Dauer des Versuches ermittelt wird. Nach Entfernung des zugelegten Gewichtes wird abermals der Stand des Schraubenarmes und die Temperatur des Wassers bestimmt.

Hierauf leitet man während mehrerer Minuten Kohlensäure durch die Glasröhren *l* und *m*. Der Gasstrom, welcher aus der kürzeren Röhre *l* tritt, vertreibt die Luft aus der oberen Hälfte des Becherglases und bildet über dem Wasser eine Kohlensäure-Atmosphäre, während der durch die längere Röhre *mn* bis zum Boden des Becherglases geführte Strom im Wasser emporsteigt und dasselbe hierbei vollständig sättigt. Sind mehrere Liter Gas durch das Wasser getreten, so wird der Strom unterbrochen, indem man den Schlauch vorsichtig von der Röhre *m* abnimmt. Dagegen bleibt die kürzere Röhre *l* mit dem Kohlensäureentwickelungsapparate in Verbindung. Jetzt muss man in der Regel ein wenig Wasser vorsichtig mit der Bürette aus dem Becherglase entfernen, um das ursprüngliche Niveau der Flüssigkeit wieder herzustellen. Ist dies geschehen, so liest man die gewöhnlich etwas gestiegene Temperatur des Wassers θ'' ab und notirt den Stand des Schraubenarmes. Man hat jetzt die Gleichung:

(3a) $$F'' = P - V''.D''.$$

1) Kohlrausch, Pract. Physik, 2. Aufl. p. 202.

Zieht man die Gleichung (3a) von (3) ab und löst nach D' auf, so hat man:

$$D'' = \frac{V'D' + (F' - F'')}{V''} \tag{4}$$

V' und V'' sind bekannt, D' ist aus der Tabelle zu entnehmen, $(F' - F'')$ wird durch die Differenz in der Stellung des Schraubenarmes angegeben. Ist das Volumen des Kölbchens in Cubikcentimetern ausgedrückt worden, so muss $(F' - F'')$ in Grammen angegeben werden, was sehr einfach auszurechnen ist, weil man die Empfindlichkeit des Spiraldrahtes kennt. Man hat somit alle zur Berechnung von D'' erforderlichen Zahlen. Vergleicht man den so erhaltenenen Werth von D'' mit der Dichtigkeit des Wassers d, welche sich aus der Dichtigkeitstabelle für die nach der Sättigung beobachtete Temperatur θ'' ergibt, so zeigt sich sofort, ob in der Dichtigkeit des Wassers irgend eine Aenderung infolge der Sättigung mit Kohlensäure eingetreten ist.

Die Versuche ergaben, dass das Wasser durch Sättigung mit Kohlensäure dichter wird, und zwar beträgt die Zunahme der Dichtigkeit bei den Temperaturen von 9—12^0 und bei dem mittleren Strassburger Barometerstande durchschnittlich 0.02 $^0/_0$. Mit anderen Worten, es nimmt die Dichtigkeit des Wassers etwa um $^1/_{5000}$ zu.

Als Beweis dafür möge die folgende Tabelle (p. 501) dienen.

Da die Kohlensäure aus dem doppeltkohlensauren Natron mit Hülfe von verdünnter, reiner Schwefelsäure entwickelt wurde, so versäumte ich nicht, nach jedem Versuche das gesättigte Wasser auszukochen und hierauf mit blauem Lackmuspapier zu prüfen. Das Papier röthete sich niemals.

Die Zunahme der Dichtigkeit des mit Kohlensäure gesättigten Wassers [1]) genügt, um zu erklären, warum sich

1) Der Absorptionscoefficient des Wassers von 10^0 für Kohlensäure beträgt nach Bunsen 1.1848. Das spec. Gewicht der Kohlensäure bei 10^0 ist 0.001906. Fände bei der Absorption keine Aenderung

Versuche mit Wasser:

Nummer des Versuches.	vor der Sättigung		nach der Sättigung		Differenz im Stande des Schraubenarmes in Mm.	Empfindlichkeit der Spirale in Mm. für 0.2 Grm. Belastung.	$F' - F''$ in Grammen.	Dichtigkeit des Wassers bei den Temperaturen		D''	$\frac{D''}{d}$
	θ'	Stand des Schraubenarmes.	θ''	Stand des Schraubenarmes.				θ' (D')	θ'' (d)		
1	10.32	127.8	10.72	124.4	3.4	38.8	0.017525	0.999711	0.999665	0.999896	1.00022
2	11.57	129	11.77	125.3	3.7	38.7	0.019121	0.999593	0.999573	0.999820	1.00024
3	10.77	128.1	11.145	124.3	3.8	38.7	0.019638	0.999670	0.999645	0.999877	1.00023
4	10.82	127.6	10.92	124	3.6	38.8	0.018556	0.999666	0.999657	0.999869	1.00021
5	10.92	127.8	10.97	124	3.8	39.2	0.019387	0.999657	0.999653	0.999871	1.00021
6	9.345	125.5	9.42	122	3.5	39.2	0.017857	0.999792	0.999786	0.999989	1.00020

das Gas im Wasser nicht nach dem Biot-Fourier'schen Gesetze verbreitet. Die gesättigten Theilchen des Wassers sinken durch die Wirkung der Schwere zu Boden und der Diffusionsvorgang wird dadurch vollständig verdeckt.

Von den Chlornatriumlösungen, die ich untersuchte, wurde zuerst eine Lösung genommen, für welche das Biot-Fourier'sche Gesetz noch nicht gültig ist. Um die Versuche nach den oben aufgestellten Formeln berechnen zu können, musste ich zuerst den Ausdehnungscoefficienten der Lösung bestimmen, was sich ohne besondere Schwierigkeit mit meinem Apparate auf folgende Weise erreichen liess.

Das Kölbchen wurde durch ein, mittelst eines 0.9594 Grm. schweren Platindrahtes daran gebundenes Fünfgrammstück beschwert, wodurch sein Volumen jetzt durch die Gleichung:

$$V = 90.157(1+0.0000255.\theta)+0.595(1+0.000057.\theta)+0.0446$$

gegeben war, in welcher 0.595 das Volumen, 0.000057 der cubische Ausdehnungscoefficient des Fünfgrammstückes und 0.0446 das Volumen des Platindrahtes ist.

Die bereitete Flüssigkeit wurde in luftdicht verschlossenen Flaschen auf verschiedene Temperaturen gebracht und der Stand des Schraubenarmes bei der nacheinanderfolgenden Benutzung jeder von diesen Flüssigkeitspartien bestimmt.

---

im Volumen des Wassers statt, so würde man erwarten können, dass die Dichtigkeit des bei 10^0 und 760 Mm. gesättigten Wassers

$$0.99974 + 1.1848 . 0.001906 = 1.00200$$

sein wird. Ich habe aber, wie man aus der Tabelle sehen kann, beim Barometerstande von circa 755 Mm. einen viel kleineren Werth gefunden. Daraus ist zu schliessen, dass das mit Kohlensäure gesättigte Wasser, trotzdem es im Vergleich mit dem nicht gesättigten Wasser dichter ist, durch die Absorption in einen ausgedehnteren Zustand übergeht — ein Ergebniss, zu welchem wenigstens qualitativ bereits Bergmann (Gehler's Wörterbuch 2. Aufl. Bd. I, p. 63) gekommen war. Damit stimmt auch die Thatsache überein, dass ich immer nach der Sättigung ein wenig Wasser mit der Bürette aus dem Becherglase entfernen musste, um die Oberfläche der Flüssigkeit auf das ursprüngliche Niveau zu bringen.

Die beobachteten Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nr. der Ablesung.	Temperatur der Flüssigkeit.	Stand des Schraubenarmes.	Die zur Ermittelung der Empfindlichkeit hinzugefügte Belastung in Grammen.	Mittlere Empfindlichkeit in Mm.	Temperatur der Luft.
1	6.82	119	0.0	38.4	7.8
2	6.845	157.6	0.2		
3	6.92	119.4	0.0		
4	13.02	145.4	0.0	39	
5	12.82	184.0	0.2		
6	12.67	144.6	0.0		
7	9.82	131.3	0.0	38.5	
8	9.795	169.8	0.2		
9	9.72	131.3	0.0		
10	9.67	131.15	0.0		

Man erhält durch eine einfache Rechnung für den Ausdehnungscoefficienten der Lösung:

aus den Ablesungen	1	und	6	. 0.0002735
„ „ „	1	„	10	. 0.0002666
„ „ „	3	„	6	. 0.0002713
„ „ „	10	„	4	. 0.0002716
„ „ „	10	„	6	. 0.0002800
			im Mittel	0.0002726.

Mit Hülfe dieses Coefficienten findet man, dass das specifische Gewicht der Flüssigkeit, ermittelt durch die Wägung einer Glaskugel im Wasser und in der Lösung und reducirt auf Wasser von 4^0, auf den leeren Raum und auf die Temperatur von 0^0 C. 1.0539 betrug. In folgender Tabelle sind die Ergebnisse der Sättigungsversuche zusammengestellt.

Versuche mit Chlornatriumlösung:

Nummer des Versuches.	vor der Sättigung		nach der Sättigung		Empfindlichkeit der Spirale in Mm. für 0.2 Grm. Belastung.	Differenz im Stande des Schraubenarmes in		Dichtigkeit der Lösung bei den Temperaturen		D'	$\frac{D''}{d}$
	Temperatur der Lösung θ'.	Stand des Schraubenarmes.	Temperatur der Lösung θ''.	Stand des Schraubenarmes.		Mm.	Grammen.	θ' (D')	θ'' (d)		
1	9.67	131.15	9.62	128.45	38.5	2.7	0.01402	1.051099	1.051114	1.05126	1.00014
2	8.22	124.7	8.54	123.7	39.0	1.0	0.005128	1.051534	1.051438	1.05157	1.00013
3	8.42	125.4	8.64	123.5	38.5	1.9	0.00987	1.051474	1.051408	1.05157	1.00016
4	8.84	127.55	9.17	126.1	39.07	1.45	0.007422	1.051348	1.051249	1.05142	1.00016
5	8.02	122.6	8.17	121.15	38.8	1.45	0.007475	1.051594	1.051549	1.05166	1.00011

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dass die Lösung durch die Sättigung mit Kohlensäure dichter wurde, und dass diese Dichtigkeitszunahme durchschnittlich ein wenig mehr als die Hälfte von der Zunahme betrug, welche bei reinem Wasser beobachtet wurde.

Bei einer anderen, concentrirteren Lösung, welche sich dem Biot-Fourier'schen Gesetze bereits fügte, war die Zunahme der Dichtigkeit in allen Versuchen nachweisbar, durchschnittlich aber noch kleiner als im vorigen Falle. Bei einer noch concentrirteren Lösung liess sich die Aenderung der Dichtigkeit nicht mehr nachweisen. Für diesen Nachweis müsste man die Methode durch Verwendung eines grösseren Kölbchens und die exacte Ermittelung des Ausdehnungscoefficienten des Glases verfeinern, was ich vorläufig nicht für nöthig hielt.

Diese Abnahme der Dichtigkeitsänderung durch Sättigung bei steigender Concentration der Lösung steht in Uebereinstimmung mit der längst bekannten Thatsache, dass mit der Concentration der Lösung ihre Absorptionsfähigkeit abnimmt.[1]) Je dichter also die Lösung ist, desto weniger Kohlensäure wird von einer Volumeneinheit der Flüssigkeit absorbirt und desto geringer muss auch die hierbei stattfindende Aenderung der Dichtigkeit sein.

Wenn wir aber berücksichtigen, wie langsam manche Niederschläge aus Flüssigkeiten, in welchen sie blos mechanisch suspendirt sind, sich ausscheiden, so kann es uns nicht wundern, wenn das Niedersinken der mit Kohlensäure gesättigten Partien einer Chlornatriumlösung von dem spec. Gewichte 1.0875 so langsam vor sich geht, dass dadurch die dem Biot-Fourier'schen Gesetze entsprechende Verbreitung des Gases in der Flüssigkeit nicht mehr merklich gestört wird.

Ausserdem ist zu beachten, dass mit der Concentration der Lösung auch der Widerstand wächst, welchen ihre mit Kohlensäure gesättigten Partien beim Niedersinken

1) Näheres darüber in §. 5.

erfahren, da die Zähigkeit oder Viscosität einer Salzlösung in den meisten Fällen mit der Concentration derselben zunimmt. Für eine Chlornatriumlösung ist das Wachsen der Zähigkeitsconstante (Reibungscoefficient) mit der Zunahme der Concentration kürzlich durch Grotrian[1]) und Sprung[2]) bestimmt worden.

§. 5.

Um sich einen Begriff von der Grössenordnung, zu welcher die Constante D gehört, zu verschaffen, ermittelte ich dieselbe vorläufig bei einer Chlornatriumlösung, die aus 13.639 Gewichtstheilen wasserfreies Kochsalz und 86.361 Gewichtstheilen Wasser bestand. Der Absorptionscoefficient dieser Lösung für Kohlensäure, ermittelt nach einer Methode, die ich bei einer anderen Gelegenheit beschreiben werde, liess sich durch folgende Interpolationsformel:

$$A_\theta = 0.83115 - 0.03732 \,.\, \theta + 0.000906 \,.\, \theta^2$$

darstellen, wo θ die Temperatur in Centesimalgraden bedeutet. Die Formel ist nur für Temperaturen zwischen $+2^0$ und $+16.3^0$ C. gültig.[3])

1) Pogg. Ann. CLVII. p. 243.

2) Pogg. Ann. CIX. p. 143.

3) Ein Vergleich dieser Interpolationsformel mit der von Bunsen für reines Wasser angegebenen Formel (Gas. Meth. p. 162):

$$A_\theta = 1.7967 - 0.07761 \,.\, \theta + 0.0016424 \,.\, \theta^2$$

zeigt, dass eine sehr einfache Beziehung zwischen der Absorption einer Chlornatriumlösung und der Temperatur existirt. Der Quotient aus dem Absorptionscoefficienten der Lösung in den Absorptionscoefficienten des Wassers ist für alle Temperaturen eine nahezu constante Grösse. Dieselbe Beziehung besteht auch für andere Concentrationen, nur der numerische Werth des Quotienten ist für jede Concentration ein anderer und nimmt mit dieser zu.

Weniger einfache Beziehungen existiren zwischen der Absorption und Concentration einer Chlornatriumlösung. Bis zu einem Concentrationsgrade, bei welchem die Flüssigkeit aus etwa 10 Gewichtstheilen wasserfreies Kochsalz und 90 Gewichtstheilen Wasser besteht, nimmt die Absorption nahezu umgekehrt proportional der Zunahme der Con-

Aus der Gleichung (1) in §. 1 folgt:

(5) $$D = \frac{\pi}{4\Omega^2} \cdot \frac{Q^2}{S^2} \cdot \frac{1}{t}.$$

Da der Radius des Cylinders mit der Flüssigkeit 3 Ctm. betrug, so ist:

$$\frac{\pi}{4\Omega^2} = 0.0009824.$$

Weiter ist:

$$Q = \frac{v}{1 + \alpha\theta'} \cdot \frac{b - o - w}{76}$$

und

$$S = A_\theta \cdot \frac{b - o - w}{76},$$

wobei

v das Volumen in Cubikcentimetern des Theiles der Maassröhre, welcher durch das seit dem Beginn des Versuches aufsteigende Quecksilber ausgefüllt wird,

θ' die Temperatur der Kohlensäure in Centesimalgraden,

α den Ausdehnungscoefficienten der Kohlensäure,

A_θ den Absorptionscoefficienten der Flüssigkeit für die Temperatur der Flüssigkeit θ,

b den Barometerstand,

o den Olivenöl- und w den Wasserdampfdruck,

t die Dauer des Versuches

bedeuten.

Bei der Substitution der Werthe von Q und S in die Gleichung (5) fällt der Factor $\frac{b - o - w}{76}$ weg, und demzufolge erhalten wir:

(6) $$D = \frac{\pi}{4\Omega^2} \cdot \left(\frac{v}{(1 + \alpha\theta')A_\theta}\right)^2 \cdot \frac{1}{t}.$$

Eine exacte Ermittelung von D ist infolge kleiner Aende-

---

centration ab. Von da an verlangsamt sich die Abnahme rasch und der Absorptionscoefficient nähert sich langsam einem Minimum. Versuche, die ich darüber angestellt habe, werde ich bei einer anderen Gelegenheit beschreiben.

rungen, welchen bei längerer Dauer des Versuches der Barometerstand, die Temperatur der Kohlensäure, die Spannkraft des Olivenöl- und Wasserdampfes, die Temperatur der Flüssigkeit und schliesslich auch der Absorptionscoefficient unvermeidlich unterworfen sind, sehr schwierig. Denken wir uns z. B., dass das Barometer während der Dauer des Versuches allmählich steigt, so wird der zunehmende Luftdruck die Kohlensäure im Apparate zusammendrücken und es wird scheinen, als ob die Constante D mit der Dauer des Versuches wachsen würde. Sinkt das Barometer, so wird der umgekehrte Erfolg eintreten und es wird scheinen, als ob die Constante D mit der Dauer des Versuches abnähme. Ausserdem verlangsamt aber auch jede geringe Erhöhung der Temperatur der Kohlensäure und die damit verbundene Steigerung der Spannkraft der Dämpfe im Apparate den Verlauf des Versuches, während das Sinken der Temperatur die entgegengesetzte Wirkung hervorbringt. Die durch diese Ursachen bedingte Ungenauigkeit der Bestimmungen wird noch durch Beobachtungsfehler vermehrt, welche mit dem langsamen Verlaufe der Versuche, besonders in deren späterem Stadium, zusammenhängen.

Einige Zahlen, die ich hier anführe, mögen nur als annähernd bestimmte Werthe betrachtet werden, welche uns blos in Bezug auf die Grössenordnung der Constante D orientiren sollen.

Versuch I.

v ein 5 Ctm. langes Stück Maassröhre, dessen Inhalt 2.6946 Cbc. beträgt.

v und t beide gemessen von Beginn des Versuches an			θ	θ'	Barometerstand
	Min. u.	Sec.			
1	22	19	2.02	2.42	757.1
2	84	39			
3	200	7	2.22	4.02	756.2

Der Temperatur $\theta = 2.02$ entspricht $A_\theta = 0.75947$. Setzt man diesen Werth von A_θ in die Gleichung (6) ein und nimmt $v = 1 \times 2.6946$, $\theta' = 2.42$ und $t = 22' \, 19'' = 1339''$ an, so erhält man:

$$D = 0.00000907 \frac{\text{Ctm.}^2}{\text{Sec.}}.$$

Um D mit Hülfe von $v = 3 \times 2.6946$ zu berechnen, setzen wir $\theta' = \frac{2.42 + 4.02}{2} = 3.22$, $\theta = \frac{2.02 + 2.22}{2} = 2.12$ und dem entsprechend $A_\theta = 0.7564$. Dann ergibt sich:

$$D = 0.00000913 \frac{\text{Ctm.}^2}{\text{Sec.}}.$$

Ich will hier noch einen Versuch aus einer anderen Versuchsreihe, welche mit derselben Lösung mehrere Monate später angestellt wurde, anführen. Die Absorptionscoefficienten wurden für diese Versuchsreihe aufs neue bestimmt, weil man nicht wissen konnte, ob die Monate lang in einem Glasballon aufbewahrte Lösung nicht irgend eine Veränderung erfahren habe.

Versuch II.

v ein nur 1 Ctm. langes Stück der Maassröhre, dessen Inhalt $\frac{2.6946}{5}$ Cc. beträgt.

v	t Min.	t Sec.	θ'	θ	A_θ	Barometer-stand.	D
3	13	29	10.8	10.6	0.5659	748.6	$0.00000949 \frac{\text{Ctm.}^2}{\text{Sec.}}$
4	22	37	11				0.00000957 „
5.04	36	44					0.00000948 „
5.99	53	0					0.00000928 „
6.93	72	18	11.1				0.00000910 „
8.87	125	29		10.7		747.6	0.00000859 „

Hier ist der Einfluss des sinkenden Barometers an den Werthen D deutlich erkennbar.

Ich hoffe bald mit verfeinerten Untersuchungsmitteln exactere Werthe erhalten zu können.

§. 6.

Ausser den concentrirten Krystalloidlösungen gibt es noch andere Flüssigkeiten, in welchen sich die Kohlensäure ebenfalls nach dem Biot-Fourier'schen Gesetze verbreitet. Hier sind vor allem Glycerin und concentrirtere Lösungen von Glycerin in Wasser zu nennen. Vorläufige Bestimmungen haben gezeigt, dass sowohl der Absorptionscoefficient wie die Constante D bei Glycerin sehr klein sind.

In einer wässerigen Glycerinlösung, deren specifisches Gewicht bei 22.7° C. (reducirt auf Wasser von 4° und auf den leeren Raum) 1.166 betrug, verbreitete sich die Kohlensäure noch vollständig nach dem Biot-Fourier'schen Gesetze. In einer Lösung von dem specifischen Gewichte 1.107 (bei 20° C.) war dies aber nicht mehr der Fall: dieselbe verhielt sich wie eine verdünnte Salzlösung.

Was die Oele betrifft, so verbreitete sich die Kohlensäure im Rapsöl, welches wiederholt zu Oelbädern benutzt worden war und sich hierbei verdickt hatte, genau nach dem Biot-Fourier'schen Gesetze. In frischem Rapsöl dagegen und im Olivenöl liess sich dies nur im ersten Stadium des Versuches beobachten; im weiteren Verlaufe erinnerte das Verhalten dieser Flüssigkeiten an dasjenige des Wassers.

Der Grund hierfür ist meiner Meinung nach in Folgendem zu suchen. Die Oele haben — wie dies schon de Saussure[1]) gezeigt hat — grosse Absorptionscoefficienten. Nach ihm beträgt bei 18° C. der Absorptionscoefficient für Kohlensäure:

bei frisch destillirtem Lavendelöl	1.91
„ Thymianöl	1.88
„ Terpentinöl	1.66
„ Leinöl	1.56
„ Baumöl	1.51.

1) Gehler's phys. Wörterbuch. 2. Aufl. I. p. 71.

Eine vorläufige annähernde Bestimmung des Absorptionscoefficienten von dem von mir benutzten Olivenöl zeigt, dass auch dieser Coefficient von derselben Grössenordnung ist wie die eben angeführten. Andererseits lehrt die auf diese Bestimmung sich stützende Berechnung — wenn man zu derselben nur dasjenige Stadium des Versuches benutzt, in welchem das Biot-Fourier'sche Gesetz noch zum Ausdruck kommt — dass die Constante D beim Olivenöl verhältnissmässig klein ist (kleiner als die oben angegebene Constante bei der untersuchten Chlornatriumlösung). Die Dichtigkeitsänderung des Olivenöls infolge der Sättigung mit Kohlensäure habe ich bis jetzt nicht untersucht. Sollte sich zeigen — was ich für sehr wahrscheinlich halte — dass auch hier eine Dichtigkeitszunahme auftritt, dann genügt schon ein der Zähigkeit der Flüssigkeit entsprechendes, sehr langsames Niedersinken der mit Kohlensäure beladenen Partien, um die im späteren Verlaufe des Versuches auftretende Abweichung von dem Biot-Fourier'schen Gesetze zu erklären. Ich hoffe bald ausgedehnte Versuche in dieser Richtung anstellen zu können.

§. 7.

Es bleiben noch die Versuche mit Colloiden zu besprechen. Wenn man ein Colloid, wie z. B. Gelatine oder gewöhnlichen Tischlerleim in hinreichender Menge in Wasser auflöst, so verbreitet sich die Kohlensäure in der Lösung auch hier genau nach dem Biot-Fourier'schen Gesetze.

Setzt man der Flüssigkeit noch mehr Colloid zu, so geht sie schliesslich in den sogenannten flüssigfesten oder festflüssigen Zustand über. Ich habe Gelatinelösungen auch in diesem Zustande untersucht und gefunden, dass die Kohlensäure auch hier — wie es nach den vorhergehenden Versuchen zu erwarten war — nach dem Biot-Fourier'schen Gesetze sich verbreitet. Durch weiteren Zusatz von Gelatine geht der flüssigfeste Zustand der be-

treffenden Lösungen allmählich in den hartfesten über. Mit der zunehmenden Verdickung der Lösung verlangsamt sich aber der Verlauf des Versuches derartig, dass die bis jetzt benutzte Untersuchungsmethode unbrauchbar wird.

Um zu erfahren, ob Kohlensäure in harter, vollständig ausgetrockneter Gelatine sich verbreite, benutzte ich das Diffusiometer, welches ich zum Zwecke der Untersuchung der Diffusion der Gase durch Kautschukmembranen construirt und Pogg. Ann. CLVIII. p. 545 beschrieben habe. Es ergab sich, dass Kohlensäure durch eine vollständig trockene, harte Gelatineplatte nicht hindurchdringt. Wohl aber diffundirt sie durch eine weiche Leimplatte, welche aus Gelatine mit Zusatz von Wasser und Glycerin dargestellt werden kann. Bei hinreichender Dünne ist eine solche Leimplatte nicht nur für Kohlensäure, sondern auch für Wasserstoffgas durchdringlich. Exacte Versuche mit diesen Platten sind aber schwierig, weil sich dieselben mit der Zeit verändern.

An dieser Stelle muss ich auf meine Versuche mit Kautschukmembranen, die ich vor zwei Jahren angestellt und an dem obenerwähnten Orte beschrieben habe, zurückkommen. Zu diesen Versuchen benutzte ich den stationären Zustand, indem ich die auf den beiden Seiten der Kautschukmembran vorhandene, beliebig gewählte Druckdifferenz des hindurchdiffundirenden Gases (Kohlensäure oder Wasserstoff) constant erhielt und die Zeit maass, während welcher eine gegebene Gasmenge bei dieser Druckdifferenz durch die Membran diffundirte. Es ergab sich, dass die Geschwindigkeit, mit welcher letzteres stattfand, dem wirksamen Drucke des diffundirenden Gases auf die Membran oder — was dasselbe ist — der Druckdifferenz dieses Gases auf beiden Seiten der Membran proportional ist. Dieses Gesetz wurde für Druckdifferenzen zwischen 74 und 2 Ctm. Quecksilberdruck geprüft und innerhalb dieser Grenzen nicht nur für einzelne Gase, sondern auch für Gasgemische gültig befunden. Es stellt sich jetzt aber nur als ein specieller Fall der Resultate dar, zu welchen

ich in der vorliegenden Untersuchung gelangt bin. Eine Constante *D* und ein Sättigungscoefficient existiren auch bei festen Körpern.

Bei den Versuchen mit Kautschuk folgte — wie gesagt — auch der Wasserstoff dem Biot-Fourier'schen Gesetze. Hieraus scheint mir der Schluss erlaubt, dass, wenn man die Verbreitung anderer Gase als Kohlensäure in Flüssigkeiten untersuchte, man finden würde, dass auch dort der Gang der Erscheinung sich durch das Biot-Fourier'sche Gesetz darstellen lässt.

Aus diesem Grunde halte ich mich für berechtigt, folgenden Satz von allgemeiner Gültigkeit aufzustellen:

Wird ein Gas absorbirt, so verbreitet sich dasselbe im absorbirenden Körper nach denselben Gesetzen, nach welchen sich die Wärme in einem festen Stabe fortpflanzt, und zwar ohne Rücksicht darauf, ob der absorbirende Körper flüssig oder fest ist, oder in einem der Uebergangszustände sich befindet, welche zwischen diesen beiden Extremen hergestellt werden können.

Ausnahmen von diesem Satze sind nur der störenden Wirkung der Schwere zuzuschreiben. Wie es sich mit denjenigen Körpern verhält, welche mit Gasen entschiedene chemische Verbindungen bilden und dadurch ihre Eigenschaften ändern, will ich bald untersuchen.

Strassburg.

II. *Ueber den galvanischen Leitungswiderstand des Selens; von Dr. L. A. Forssmann in Stockholm.*

Durch die Untersuchungen von Sale, Siemens und Adams[1]) ist es ausser Zweifel gestellt, dass der Leitungs-

1) Pogg. Ann. CL. p. 333; CLIX. p. 117 und 621.